

文章编号:1673-0062(2011)01-0001-05

连续电除盐技术中树脂导电性的研究

孙 宪^{1,2},李福志²,凌 球¹,张 猛²,赵 璇^{2*}

(1. 南华大学 核科学技术学院,湖南 衡阳 421001; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院,北京 100084)

摘 要:连续电除盐技术被用于处理低放废水,在 CEDI 设备单元中填充的离子交换树脂对降低连续电除盐膜堆的电阻、提高核素离子的迁移率、降低能耗起着重要的作用. 本文建立了在 CEDI 膜堆外测试离子交换树脂导电性的方法,并利用所建立的方法对 1200Na、4200Cl、核级阳、核级阴、001 * 7、201 * 7 这 6 种离子交换树脂的导电性进行了研究,引用多孔塞模型(porous-plug model)描述了离子交换树脂的三种导电路径,筛选出传导能力强的核级阳和核级阴树脂作为 CEDI 膜堆的填充材料.

关键词:连续电除盐;离子交换树脂;导电性;多孔塞模型

中图分类号:X781.1 **文献标识码:**B

Study on Conductivity of Ion-exchange Resin Packed in Continuous Electrodeionization (CEDI)

SUN Xian^{1,2}, LI Fu-zhi², LING Qiu¹, ZHANG Meng², ZHAO Xuan^{2*}

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The continuous electrodeionization (CEDI) technology was used to treatment of low-level radioactive wastewater. In a CEDI system, the ion exchange resin plays an important role in reducing high electrical resistance, increasing the available surface area for ion exchange and reducing power consumption. The process of ion exchange resin packed into CEDI model is complicated, therefore the aim of this study is to set up a method for measurement of the electrical conductivity of ion exchange resin at the outside of CEDI model. With this method we measured six ion exchange resins conductivity, 1200Na, 4200Cl, cation nuclear resin, anion nuclear resin, 001 * 7, 201 * 7. The porous-plug model was introduced in this study to describe the electrical current passes through three different paths. The result indicated that cation nuclear resin and anion nuclear resin were electrically more

收稿日期:2010-12-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20801030)

作者简介:孙 宪(1986 -),男,山东滕州人,南华大学核科学技术学院硕士研究生. 主要研究方向:核技术应用.

* 通讯作者.

conductive than the others, therefore this two kinds of resins are proposed to be packed in CEDI model.

key words: continuous electrodeionization; ion exchange resin; conductivity; porous-plug model

核三废治理作为核工业的一个重要组成部分,其地位十分重要。低放废液的处理与处置是核三废治理的重要内容之一。离子交换与蒸发浓缩工艺是我国低放废液处理的传统工艺。离子交换工艺会产生大量的放射性废树脂,需要进一步处理处置;蒸发浓缩的最大缺点是能耗过高。

连续电除盐(Continuous Electrodeionization, 简称 CEDI)技术是近年来在电渗析的基础上结合离子交换技术发展起来的新型水处理技术。CEDI 技术具有连续深度脱盐、无需酸碱再生等优点^[1-2]

Walters^[3]等人于 20 世纪 50 年代提出了 CEDI 的概念并采用间歇 CEDI 过程浓缩放射性废液,此后 CEDI 技术在电子、电力、医药、生物技术等领域得到推广^[4-6],并用于制备高纯水和处理含少量重金属的电镀废水^[7-8],近几年,韩国 Yeon^[9-11]等人研究了利用新型 CEDI 处理核电站低放射性水,对 CEDI 的去除效率和膜堆结构进行了研究。

在 CEDI 膜堆中填充的离子交换树脂在电解质溶液中具有导电性。在溶液中与树脂固定离子电性相反的离子叫做反离子,溶液中的反离子与树脂中的可交换离子进行交换被树脂吸附,在电场的作用下,反离子通过树脂定向迁移,引起离子传递和相关的电流传递。离子交换树脂床层是由树脂及树脂颗粒间隙的溶液两部分构成,树脂相和溶液相具有不同的电化学性质。在 CEDI 设备单元中填充的离子交换树脂在降低连续电除盐膜堆的电阻、提高核素离子迁移率、降低能耗方面起重要作用^[9-11]。在离子交换树脂导电性方面, Helfferich, Wyllie^[12]等人提出了多孔塞模型描述了离子在树脂床层中的传递路径。

1 研究内容

因 CEDI 膜堆填充工艺较为繁琐,且目前实验阶段采用的是手工填充,在进行膜堆填料筛选时,对离子交换树脂逐一进行填充测试会大大增加工作量,为了更加快速简便的对膜堆填充材料进行筛选,故本研究建立了在 CEDI 膜堆外测试离子交换树脂导电性能的方法,并利用所建立的

测试方法测量了再生为 H^+ 型和 OH^- 型的 1200Na(H)、4200Cl(OH)、核级阳、核级阴、001 * 7(H)、201 * 7(OH) 这 6 种树脂的电导率,结合多孔塞理论模型,筛选出了传导能力强的树脂作为 CEDI 膜堆填料。

2 研究方法

2.1 树脂导电性测试方法

制作两个高为 14 cm、直径为 2 cm 的小型有机玻璃柱,如图 1 所示。实验中在一个柱子中填充离子交换树脂,另外一个柱子中只倒入溶液,并且用硅胶管将两个柱子连通起来,通过 prominent 电磁计量泵使溶液在两个柱子中循环流动,并保持流量在 0.11 mL/s。

用 DDSJ-308A 电导率仪测量离子交换树脂床层和溶液电导率,电导率仪的电导电极分别从柱子上端开口处插入离子交换树脂床层和溶液中,分别测量出树脂床层和溶液的电导率。

实验中,初始溶液选用电导率约为 1 $\mu S/cm$ 的去离子水,实验过程中往去离子水中滴入 0.1 ~ 2 mol/L 的氯化钠溶液用以改变溶液中离子浓度。

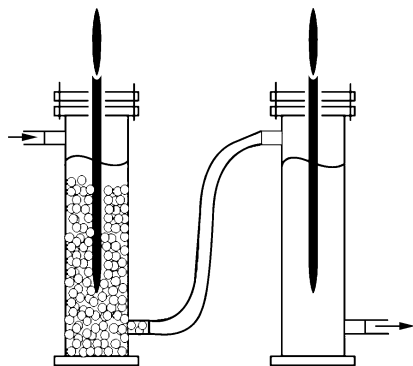


图 1 测量树脂床层电导率和溶液电导率的装置图

Fig. 1 Experimental setup to measure the ionic conductivity of the ion-exchange resins and the liquid

2.2 多孔塞理论模型(porous-plug model)

引入多孔塞模型(porous-plug model)^[12-13],如图 2 所示,离子交换树脂床层的导电性可由“多孔

塞模型(porous-plug model)”来描述.图 2(a)为离子的传递可以通过的三种不同路径,图 2(b)为简化模型,其中 $d_1+d_2+d_3=d,e_1+e_2=e$.

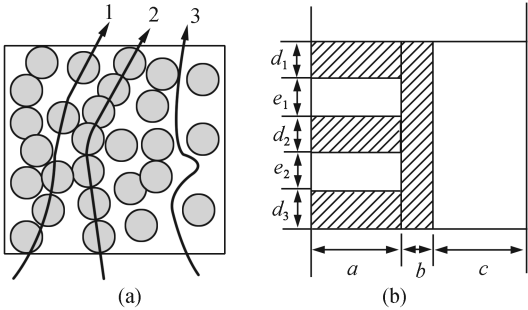


图 2 多孔塞模型
Fig. 2 The “porous-plug” model

该模型假设离子交换树脂颗粒为无规则的不连续相,而溶液为连续相.离子交换树脂床层中离子的传递可以通过三种不同的路径进行:1)交替通过溶液和离子交换树脂颗粒传递;2)通过离子交换树脂颗粒传递;3)通过溶液传递.因此,树脂床层的电导率由平行三元素的等价电导率构成,Helfferich、Wyllie 等人建立了下式描述多孔塞模型:

$$k_b = k_1 + k_2 + k_3 \tag{1}$$

$$k_1 = \frac{ak\bar{k}}{dk + e\bar{k}}, \quad k_2 = b\bar{k}, \quad k_3 = c\bar{k} \tag{2}$$

其中, k_b :离子交换树脂床层的电导率; k :溶液的电导率; $\bar{k}$:离子交换树脂颗粒的电导率; k_1 :交替通过离子交换树脂和溶液的电导率; k_2 :通过离子交换树脂颗粒的电导率; k_3 :通过溶液的电导率; a :导电路径 1 中传递的电流占总传递电流的分数; b :导电路径 2 中传递的电流占总传递电流的分数; c :导电路径 3 中传递的电流占总传递电流的分数; d :离子交换树脂颗粒传递的电流占导电路径 1 中总传递电流的分数; e :溶液传递的电流占导电路径 1 中总传递电流的分数.

3 实验结果和分析

3.1 离子交换树脂床层电导率

离子交换树脂床层的电导率随溶液电导率变化的关系遵循以下规律:当溶液离子浓度很低时,离子交换树脂的导电导率高于溶液;随着溶液浓度增大,树脂相中离子浓度增大,离子交换树脂导电性增强,而溶液电导率增大的速度高于树脂相,

溶液浓度达到一定值时,树脂和溶液达到等电导点,二者的电导率相同;溶液浓度继续增加,其导电性显著增强,并高于离子交换树脂的电导率.

实验所用离子交换树脂中,核级阳和核级阴的出厂形式为 H^+ 型和 OH^- 型,1200Na 和 001 * 7 的出厂形式为 Na^+ 型,4200Cl 和 201 * 7 的出厂形式为 Cl^- 型.核级阳和核级阴已是所需形态,只需要将 1200Na 和 001 * 7 转型为 H^+ 型,将 4200Cl 和 201 * 7 转型为 OH^- 型,得到: H^+ 型的阳离子交换树脂 1200Na(H)、核级阳、001 * 7(H) 三种; OH^- 型的阴离子交换树脂 4200Cl(OH)、核级阴、201 * 7(OH) 三种.对这 6 种离子交换树脂的电导率分别进行测量.

H^+ 型的阳离子交换树脂的电导率以及 OH^- 型的阴离子交换树脂床层和溶液电导率的关系如图 3 所示, H^+ 型阳离子交换树脂的电导率为:核级阳>001 * 7>1200Na,在等电导点处的电导率依次为 101、57.9、47.5 ms/cm; OH^- 型阴离子交换树脂的电导率为:核级阴>4200Cl>201 * 7,在等电导点处的电导率依次为 61、21、18 ms/cm;核级阳和核级阴树脂在等电导点处的值明显高于其他树脂,这说明在相同电势的影响下,核级阳和核级阴树脂表现出更好的导电能力.离子交换树脂床层的电导率受反离子和溶液离子浓度的影响,电导率与离子的电迁移率成正比.核级阳、核级阴树脂表现出对反离子拥有较强的迁移能力,因此在连续电除盐过程中这两种树脂可能会提供较高的离子迁移率.

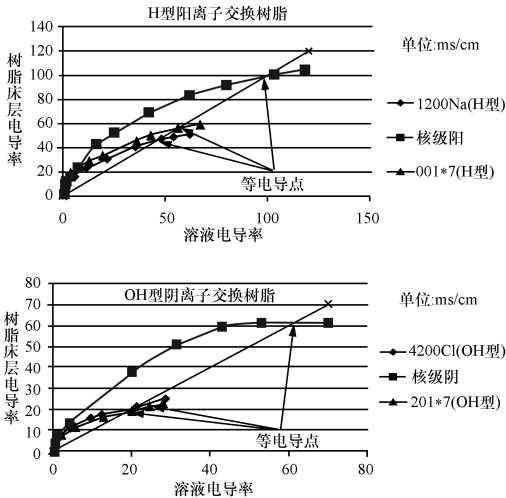


图 3 离子交换树脂床层电导率随溶液电导率的变化
Fig. 3 Conductivity of the resin bed as a function of conductivity of the liquid

3.2 引用多孔塞模型对结果进行分析

通过图 2 中描述的多孔塞模型得知,离子在离子交换树脂床层中有三种传递路径,离子交换树脂床层的电导率由平行三元素的等价电导率构成,公式(2)中 $\bar{k}$ 离子交换树脂颗粒的电导率可以由图 3 中等电导点处的值得到,参数 a 、 b 、 c 、 d 、 e 的值可以通过溶液电导率 $k=0$ 处的值,以及离子交换树脂床层电导率 k_b 在 $k=0$ 和 $k=\bar{k}$ 处的值得到,由公式(1)和公式(2)能够推出^[10]:

$$\left(\frac{k_b}{\bar{k}}\right)_{(k=0)} = b \quad (3)$$

$$\left(\frac{dk_b}{dk}\right)_{(k=0)} = \frac{a}{e} + c \quad (4)$$

$$\left(\frac{dk_b}{dk}\right)_{(k=\bar{k})} = ae + c \quad (5)$$

且各参数之间拥有以下关系:

$$a + b + c = 1, \quad d + e = 1 \quad (6)$$

通过图 3 中的电导率值以公式(3)到公式(6),可

以计算出 a 、 b 、 c 、 d 、 e 这五个参数的值. 这些参数值与树脂颗粒大小和电解质溶液类型无关,虽然无法直接表示离子交换树脂中离子电迁移的特性,但是可以描述电流在三种不同导电路径中的分配比例,如图 4 所示.

图 4 中,灰色部分表示树脂相,白色部分表示液相,图中从左至右依次为离子通过离子交换树脂颗粒和溶液传递、只通过离子交换树脂颗粒传递、只通过溶液传递. 从图 4 中可以看出,除了 4200Cl 之外,其余几种离子交换树脂中电流大部分通过导电路径 1 进行传递,即交替的通过离子交换树脂颗粒和溶液进行传递,其中核级阳和核级阴树脂导电路径 1 所占总导电路径比例最大,因此核级阳和核级阴树脂拥有更强的导电能力,在 CEDI 膜堆中填充核级阳和核级阴树脂能够起到有效的降低连续电除盐膜堆电阻、提高核素离子迁移率的作用.

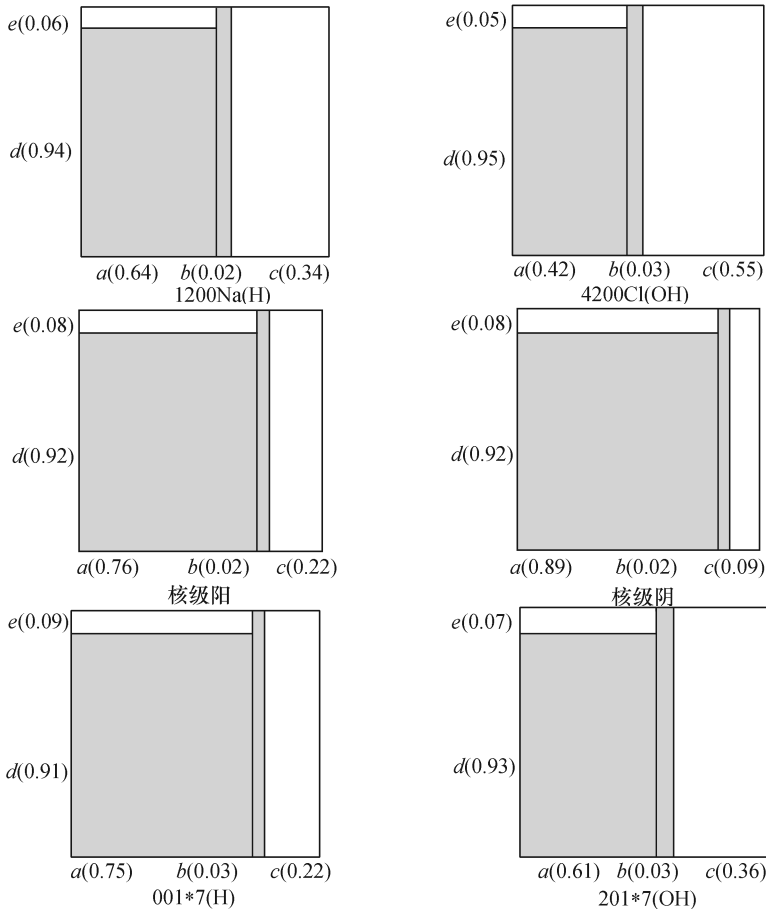


图 4 基于多孔塞模型 (porous-plug model) 的固相和液相电导率分配比例图

Fig. 4 Ratio configuration for conductance through the solid phase and the solution phase

4 结 论

通过建立树脂导电性测试方法,对6种离子交换树脂的电导率进行了测量和分析,得到如下结论:

1) H^+ 型阳离子交换树脂电导率:核级阳 $> 001 * 7 > 1200Na$; OH^- 型阴离子交换树脂的电导率为:核级阴 $> 4200Cl > 201 * 7$.

2) 引用多孔塞模型(porous-plug model),描述了6种离子交换树脂不同导电路径中传递的电流占总传递电流的分数.通过计算分析得到,核级阳和核级阴树脂相比于其他几种离子交换树脂拥有较高的传递电流的能力.

3) 在CEDI膜堆中填充核级阳和核级阴树脂能更好的降低膜堆的内阻,进而能够提高膜堆的导电能力、降低能耗,因此核级阳和核级阴树脂更适合作为CEDI膜堆的填充材料.

参考文献:

[1] 赵璇,李福志. CEDI 及其技术在低放废水处理中的应用[C]//中国核化工放射性废物处理处置专业委员会.放射性废物处理处置学术交流会议论文集. 厦门, 2007:15-19,80-83.

[2] 刘丽君. 利用连续电除盐技术处理模拟低放废液的初步研究[D]. 北京:清华大学,2008.

[3] Walters W R, Weiser D W, Marek L J. Concentration of radioactive aqueous wastes: electro-migration through ion-exchange membrane[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1955, 47(1): 61-67.

[4] Wilkins F R, Mcconnelee P A. Continuous deionization in the preparation of microelectronics-grade water[J]. Solid State Technol, 1988, 31(8): 87-92.

[5] Parise P L. Demineralization: the use of Ionpure continuous deionization for the production of pharmaceutical and semi-

conductor grades of water[J]. Ultrapure water, 1990, 7(8): 14-28.

[6] Ganzi G C, Parise P L. The production of pharmaceutical grades of water using continuous deionization post-reverse osmosis[J]. J Parenter Sci Technol, 1990, 44(4): 231-241.

[7] 管山,王建友,王世昌. 电去离子(EDI)过程处理电镀废水的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(8): 837-840.

[8] Spoor P B, Koene L, Veen W R, et al. Continuous deionization of a dilute nickel solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85: 127-135.

[9] Yeon K H, Moon S H. A study on removal of cobalt from a primary coolant by continuous electrodeionization with various conducting spacers[J]. Sep. Sci. and Tec., 2003, 38: 2347-2371.

[10] Yeon K H, Lee J W, Lee J S, et al. Preparation and characterization of cation exchange media based on flexible polyurethane foams[J]. J. App. Poly. Sci., 2002, 86: 1773-1781.

[11] Yeon K H, Moon S H. Transport characteristics of Co^{2+} through an ion exchange textile in a continuous electrodeionization (CEDI) system under electro-regeneration[J]. Separ Sci Technol, 2004, 39(15): 3601-3619.

[12] Helfferich F. In ion exchange[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1962.

[13] Wyllie M R J, Sauer M C, Southwick P F, et al. Electrical conductance of porous plugs, ion exchange resin-solution systems[J]. Ind. and Eng. Chem., 1955, 47: 2187-2193.

[14] 管山. 电去离子(EDI)过程及其应用于水中 Cu^{2+} 离子的脱除与浓缩的研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2004.

[15] Vuorilehto K, Tamminen A. Application of a solid ion-exchange electrolyte in three-dimensional electrodes[J]. Applied Electrochemistry, 1997, 27: 749-755.